

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-145570

(43)Date of publication of application : 24.05.1994

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

C09D 11/10

(21)Application number : 04-298855

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 09.11.1992

(72)Inventor : SANO YUKARI
SHIMIZU JUNKO
HAYASHI HIROKO

(54) INK AND METHOD FOR INK JET RECORDING

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title ink which gives a high-quality print with a high density without blur, does not clog a nozzle, and is excellent in storage stability.

CONSTITUTION: The ink contains a pigment, a high-molecular dispersant, water, and a water-insol. resin emulsion in a ratio of the sum of the pigment and the solid content of the resin emulsion to a free high-molecular dispersant of (3:1)-(200:1).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-145570

(43)公開日 平成6年(1994)5月24日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z	7415-4 J		
B 4 1 J 2/01				
B 4 1 M 5/00	E	9221-2H		
C 0 9 D 11/10	P T K	7415-4 J		
		8306-2C	B 4 1 J 3/ 04	1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-298855

(22)出願日 平成4年(1992)11月9日

(71)出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72)発明者 佐野 ゆかり

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72)発明者 清水 純子

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72)発明者 林 広子

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外1名)

(54)【発明の名称】 インクジェット記録用インクおよびインクジェット記録方法

(57)【要約】

【構成】 顔料と高分子分散剤と水と水に不溶な樹脂エマルジョンとを含むインクジェット記録用インクであつて、顔料と樹脂エマルジョンの固形分の合計量と遊離の高分子分散剤の比が3:1~200:1である。

【効果】 印字濃度が高く、にじみの無い高品位な印字が得られ、目詰まり特性、保存安定性に優れる。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 顔料と高分子分散剤と水と水に不溶な樹脂エマルジョンとを含むインクジェット記録用インクであって、顔料と樹脂エマルジョンの固形分の合計量と遊離の高分子分散剤の比が3：1～200：1であることを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項2】 顔料と高分子分散剤と水と水に不溶な樹脂エマルジョンとを含むインクを用いるインクジェット記録方法であって、該インクの顔料と樹脂エマルジョンの固形分の合計量と遊離の高分子分散剤の比が3：1～200：1であることを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は記録ヘッドのオリフィスから液滴を飛翔させて記録を行うインクジェット記録方式に好適な水系顔料分散インクジェット記録用インクに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、インクジェット記録等に用いられる水系の顔料インクは顔料粒子の比重と液媒体の比重の差により顔料が沈降、凝集して保存安定性に欠けたり、インクジェットヘッドの微細なノズルを目詰まりさせたりという課題があった。

【0003】 そこで保存安定性を改良するために特公昭62-1426号公報では有機顔料と水に不溶な樹脂エマルジョンを分散させたインクが開示されている。このインクは水不溶性合成樹脂をエマルジョンとして分散させてインク中に添加して従来の顔料インクの保存安定性を改良している。

【0004】 しかしこの様な提案のものでは、保存安定性を改良するために水に不溶な樹脂が多量に含まれるため印字濃度がでず、にじみが生じるといった課題があった。又、目詰まりを改良するために特開平2-255875号公報ではインク中に溶解している分散剤の量が2重量%以下であるとき短期、長期の放置でも微細なノズルを目詰まりさせないインクが開示されている。

【0005】 しかし、この様な提案のものも印字濃度がでず、にじみが生じるといった課題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はこの様な問題点を解決するためのものであり、液体インクにより文字・画像記録を行なうインクジェット記録装置において、印字濃度が高く、にじみの無い高品位な印字品質が得られ、目詰まり特性、保存安定性に優れるインクとその記録方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は顔料と高分子分散剤と水と水に不溶な樹脂エマルジョンとからなるインクジェット記録用インクであって、顔料と樹脂エマルジ

2

ョンの固形分の合計量と遊離の高分子分散剤の比が3：1～200：1であることを特徴とする。

【0008】 ここで遊離の高分子分散剤とは顔料表面に吸着せずに溶解した状態でインク中に存在する分散剤を指す。

【0009】 本発明者らは高品質化という課題を解決するために検討を重ねた結果、顔料と樹脂エマルジョンの固形分の合計量と遊離の高分子分散剤の比が印字濃度やにじみの発生に影響を与えていることを見いだした。

【0010】

【実施例】 本発明における顔料としては、無機顔料、有機顔料共に使用可能である。例えば、無機顔料としては酸化チタンや酸化鉄、さらにコンタクト法、ファーネス法、サーマル法等の通常公知の方法によって製造されたカーボンブラックを挙げることができ、有機顔料としてはアゾレーキ顔料、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料等のアゾ顔料やフタロシアニン顔料、ペリレン及びペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロン顔料等の多環式顔料や塩基性染料型レーキ、酸性染料型レーキ等の染料レーキやニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック等を挙げることができる。

【0011】 これらの顔料は本発明のインクに対して1～25重量%の割合で用いられる。好ましくは2～15重量%の割合で用いられる。

【0012】 本発明のインクに用いられる水に不溶な樹脂エマルジョンとしては、ポリアクリル酸エステルエマルジョン、ポリメタクリル酸エステルエマルジョン、アクリル系エマルジョン、酢酸ビニル系エマルジョン、スチレン-ブタジエン系エマルジョン、塩化ビニル系等のエマルジョンや内部3次元架橋したマイクロエマルジョンやその中間体等が挙げられ、その使用量は固形分換算で0.1～40重量%、より好ましくは1～25重量%であり、0.1重量%未満では樹脂エマルジョンを添加する効果が得られず、40重量%を超えるとインクの粘度が高くなるためいずれも好ましい結果が得られない。

【0013】 本発明のインクに用いられる高分子分散剤としては、ゼラチン、アルブミン、カゼイン等のタンパク質、アラビヤゴム、トラガントゴム等の天然ゴム類、サポニン等のグルコシド類、リグニンスルホン酸塩、セラック等の天然高分子、ポリアクリル酸塩、ポリメタクリル酸塩、スチレン-アクリル酸共重合物の塩、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合物の塩、スチレン-マレイン酸共重合物の塩、マレイン酸-無水マレイン酸共重合物の塩、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合物の塩、β-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩、リン酸塩等の陰イオン性高分子やポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の非イオン性高分子が挙げられ、さらに、例えば、アクリロニトリル、酢

(3)

3

酸ビニル、アクリルアミド、塩化ビニル、塩化ビニリデン、エチレン、ヒドロキシエチルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のモノマーが共重合されていても良く、顔料と樹脂エマルジョンの固形分の合計量と遊離の高分子分散剤の比が3：1～200：1ように添加する。

【0014】顔料と樹脂エマルジョンの固形分の合計量に対して遊離の高分子分散剤の比が多くなると印字濃度が出なくなり、顔料と樹脂エマルジョンの固形分の合計量に対して遊離の高分子分散剤の比が少なくなると、保存安定性が悪くなり、目詰まりを起こしてしまう。

【0015】本発明のインクは、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、チオジグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、iso-ブタノール、n-ペンタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の水溶性有機溶剤や尿素等の吸湿性のある固体湿潤剤と併用されるのが好ましい。

【0016】顔料の分散方法としてはボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテーターミル、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、ジェットミル、オングミル等の分散機が使用できる。

【0017】又、必要に応じてインク物性を調節するための粘度調整剤や表面張力調整剤、pH調整剤等の添加剤や、防カビ剤、防腐剤を適宜添加することができる。

【0018】尚、本発明の遊離の高分子分散剤量を測定する方法は、遠心分離機を用いて顔料分と顔料に吸着した樹脂分と水に不溶な樹脂エマルジョンを沈澱させ、この上澄み液を蒸発乾固させ、樹脂量を測定する重量法が好適に用いられる。

【0019】以下、実施例・比較例を挙げることににより本発明を具体的に説明するが、本例が本発明を限定するものではない。

【0020】〔実施例1〕

カーボンブラック MA 7 2重量%
(三菱化成工業(株)製)
スチレン-アクリル酸共重合体 0.4重量%

4

(分散剤、分子量11,000)

マイクロジェルE-1002 3重量%
(スチレン-アクリル系樹脂 固形分19.9%、日本ペイント(株)製)
ジエチレングリコール 10.6重量%
エタノール 5重量%
純水 7.9重量%
ジエチレングリコール、エタノールを除いた成分を混合し、サンドミル(安川製作所製)でガラスビーズ(直径1.7mm)を分散溶液の1.5倍量(重量)を充填し、2時間分散させた後ビーズを取り除きジエチレングリコール、エタノールを加えて常温で20分間攪拌する。5μmのメンブランフィルターで粗大粒子及びごみを除去してインクジェット記録用インクを得た。

【0021】〔実施例2〕

カーボンブラック MA100 3重量%
(三菱化成工業(株)製)
ポリビニルピロリドン 1.2重量%
(分散剤、分子量40,000)
ボンコート4001 10重量%
(アクリル系樹脂 固形分50%、大日本インキ化学工業(株)製)
尿素 2重量%
グリセリン 10重量%
n-プロパノール 2重量%
純水 71.8重量%
グリセリン、n-プロパノールを除いた成分を混合し、サンドミル(安川製作所製)でジルコニウムビーズ(直径1.2mm)を分散溶液の0.8倍量(重量)を充填し、2時間分散させた後ビーズを取り除き、グリセリン、n-プロパノールを加えて常温で20分間攪拌する。5μmのメンブランフィルターで粗大粒子及びごみを除去してインクジェット記録用インクを得た。

【0022】〔実施例3〕

カーボンブラック #40 3重量%
(三菱化成工業(株)製)
スチレン-アクリル酸共重合体 0.87重量%
(分散剤、分子量8,000)
プライマルAC-19 4重量%
(アクリル系樹脂、固形分44.5%、ロームアンドハースCo.)
ジエチレングリコール 7重量%
エタノール 5重量%
純水 80.13重量%
実施例1と同様の手順でインクを調製した。

【0023】〔実施例4〕

カーボンブラック Raven 1080 6重量%
(コロニヤン・カーボン(株)製)
スチレン-無水マレイン酸共重合体 0.2重量%
(分散剤、分子量10,000)

(4)

5
ポリゾールP-3E 3重量%
(エチレン-酢酸ビニル系樹脂、固形分48%、昭和高分子(株)製)
ポリエチレングリコール#200 10重量%
エタノール 5重量%
純水 75.8重量%
ポリエチレングリコール#200、エタノールを除いた成分を混合し、サンドミル(安川製作所製)でガラスビーズ(直径1.0mm)を分散溶液の1.2倍量(重量)を充填し、2時間分散させた後ビーズを取り除き、ポリエチレングリコール#200、エタノールを加えて常温で20分間攪拌する。5μmのメンブランフィルターで粗大粒子及びごみを除去してインクジェット記録用インクを得た。

【0024】〔実施例5〕

C. I. ピグメントブラック 1 8重量%
縮合ナフタリンスルホン酸塩 2.2重量%
(分散剤、分子量1200)
ボンコート5454 5重量%
(スチレン-アクリル系樹脂 固形分45%、大日本インキ化学工業(株)製)
グリセリン 10重量%
1, 5-ペンタンジオール 10重量%
i s o-プロパノール 4重量%
純水 60.8重量%
1, 5-ペンタンジオール、グリセリン、i s o-プロパノールを除いた成分を混合し、サンドミル(安川製作所製)でガラスビーズ(直径1.7mm)を分散溶液の1.5倍量(重量)を充填し、2時間分散させた後ビーズを取り除き、1, 5-ペンタンジオール、グリセリン、i s o-プロパノールを加えて常温で20分間攪拌する。5μmのメンブランフィルターで粗大粒子及びごみを除去してインクジェット記録用インクを得た。

【0025】〔実施例6〕

カーボンブラック Raven 780 4重量%
(コロニヤン・カーボン(株)製)
スチレン-アクリル酸共重合体 1.2重量%
(分散剤、分子量5000)
3031(スチレン-アクリル系樹脂 固形分22.2%、花王(株)製) 0.16重量%
ポリエチレングリコール#200 8重量%
n-プロパノール 2重量%
純水 84.64重量%
ポリエチレングリコール#200、n-プロパノールを除いた成分を混合し、サンドミル(安川製作所製)でガラスビーズ(直径1.2mm)を分散溶液の1.5倍量(重量)を充填し、2時間分散させた後ビーズを取り除きポリエチレングリコール#200、n-プロパノールを加えて常温で20分間攪拌する。5μmのメンブランフィルターで粗大粒子及びごみを除去してインクジェッ

ト記録用インクを得た。

【0026】〔比較例1〕

カーボンブラック MA7 3重量%
スチレン-アクリル酸共重合体 0.07重量%
(分散剤、分子量11,000)
マイクロジェルE-1002 12重量%
ジエチレングリコール 10.6重量%
エタノール 5重量%
純水 69.33重量%

10 実施例1と同様の手順でインクを調整した。

【0027】〔比較例2〕

カーボンブラック #40 5重量%
(三菱化成工業(株)製)
スチレン-アクリル酸共重合体 0.87重量%
(分散剤、分子量8,000)
プライマルAC-19 7重量%
(アクリル系樹脂、固形分44.5%、ロームアンドハースCo.)
ジエチレングリコール 7重量%
エタノール 5重量%
純水 75.13重量%

20 実施例3と同様の手順でインクを調整した。

【0028】以上得られたインクを用いて以下に示す評価を行った。

【0029】印字濃度(OD値)

以下に示す4紙に自社試作機(360dpi、駆動周波数7KHz、ドット径110μm)で印字を行い、反射OD値をMacbeth PCMIIで測定しその平均値で評価した。

30 【0030】

①Xerox P(富士ゼロックス(株)商標)
②Ricopy 6200(リコー(株)商標)
③Xerox 4024(Xerox Co.商標)
④Neenah Bond(Kimberly-Clark Co.商標)
OD値1.4以上 ○
OD値1.4未満 ×
印字品質(にじみ)

代表的な汎用普通紙のXerox P及び代表的な再生紙のXerox R(富士ゼロックス(株)商標)に自社試作機(360dpi、駆動周波数5KHz、7KHz、ドット径110μm)で印字を行い、にじみの有無を次の判断基準にしたがって評価した。

【0031】

にじみがなく鮮明な印字 ○
ひげ状のにじみが発生する △
文字の輪郭がはっきりしないほどにじむ ×
目詰まり特性
インクジェットプリンターHG-5130(セイコーエプソン(株)製)に所定のインクを充填し、10分間連

50

(5)

7
続して英数文字を印字した後プリントを停止し、キャップをせずに40℃、25%RHの環境に2週間放置した。放置後、ノズル目詰まりの復帰動作を行い、再び英数文字を印字して復帰動作の回数と文字のカスレ、抜け等の不良箇所の有無を調べた。

【0032】
0～5回の復帰動作で初期と同等の印字が可能 ○
6～10回の復帰動作で初期と同等の印字が可能 △
11回以上の復帰動作で
初期と同等の印字が不可能 ×
保存安定性
インク50ccをラボランスクリュウ管瓶（井内盛栄堂＊

8
＊（株）商標）に採取し、50℃にて2カ月間放置した後顔料の沈降の有無を調べた。

【0033】
沈降無し ○
沈降有り ×
粘度
B型粘度計（東京計器（株））で20℃における粘度を測定した。

【0034】上記の評価結果を表1に示す。

【0035】

【表1】

インク種類	(W ₁ + W ₂) : W ₃	OD値	にじみ				目詰まり特性	保存安定性	粘度
			3 K H z		7 K H z				
			XeroxP	XeroxR	XeroxP	XeroxR			
実施例1	7 2 : 1	○	○	○	○	○	○	○	1.83
実施例2	1 9 0 : 1	○	○	○	○	○	○	○	2.24
実施例3	1 3 5 : 1	○	○	○	○	○	○	○	2.18
実施例4	3 . 5 : 1	○	○	○	○	○	○	○	2.56
実施例5	4 2 : 1	○	○	○	○	○	○	○	3.24
実施例6	1 8 : 1	○	○	○	○	○	○	○	2.33
比較例1	2 0 8 : 1	○	○	○	○	○	×	×	2.27
比較例2	2 . 7 : 1	×	△	×	△	×	△	○	2.59

【0036】W₁:顔料重量% W₂:樹脂エマルジョン固形分重量% W₃:遊離の高分子分散剤重量%
表1より明らかなように、比較例1の様に顔料と固形分の合計に対して分散剤の量が少なすぎる場合は保存安定性、目詰まり特性が劣化する。又、比較例2のように顔料と固形分の合計に対して分散剤が多すぎる場合、印字濃度が低くにじみが発生してしまう。しかし、実施例1～6の様に顔料と樹脂エマルジョンの固形分の合計量と遊離の高分子分散剤の比が3:1～200:1であるとき印字濃度が高く、にじみの無い高品位な印字が得ら

れ、目詰まり特性、保存安定性に優れたインクが得られた。

【0037】

【発明の効果】以上説明したように本発明により、顔料と樹脂エマルジョンの固形分の合計量と遊離の高分子分散剤の比が3:1～200:1であるとき印字濃度が高く、にじみの無い高品位な印字品質が得られ、目詰まり特性、保存安定性に優れたインクジェット記録用インクを得る事ができる。

